

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83810059.2

⑱ Anmeldetag: 11.02.83

⑤① Int. Cl.³: **A 01 N 43/42**, A 01 N 43/54,
C 07 D 215/26, C 07 D 215/28,
C 07 D 215/48, C 07 D 407/12,
C 07 D 409/12, C 07 D 301/12

③① Priorität: 17.02.82 CH 980/82

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.08.83
Patentblatt 83/34

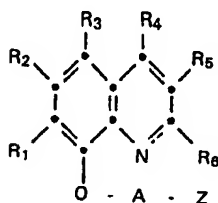
⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR IT LI NL SE

⑦① Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder: Hubele, Adolf, Dr., Obere Egg 9,
CH-4312 Magden (CH)

⑤④ Verwendung von Chinolinderivaten zum Schützen von Kulturpflanzen.

⑤⑦ Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien unter Verwendung von Verbindungen der Formel I



(I).

worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Nitro oder Cyan, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₃-Alkyl, A eine der Gruppen -CH₂-, -CH₂-CH₂- oder CH(CH₃)- und Z Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe.

EP 0 086 750 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-13807/+

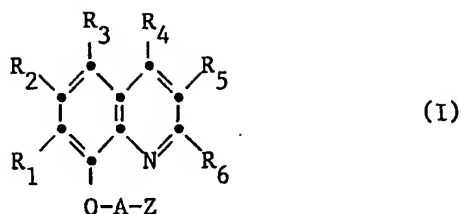
Verwendung von Chinolinderivaten zum Schützen von Kulturpflanzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Chinolinderivaten zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, Mittel, welche diese Chinolinderivate enthalten, neue Chinolinderivate und ihre Herstellung.

Beim Einsatz aggressiver Agrarchemikalien, wie Pflanzenschutzmitteln, insbesondere Herbiziden, werden die Kulturpflanzen häufig nicht unerheblich geschädigt. Um diesem Problem zu begegnen, sind bereits Mittel vorgeschlagen worden, welche derartige negative Auswirkungen an den Kulturpflanzen abschwächen oder unterbinden sollen. So werden in der DE-OS 30 00 076 pflanzenschützende Mittel, welche Nitril- und Oximderivate von Aryloxyalkancarbonsäuren enthalten, beschrieben.

Es wurde nun gefunden, dass sich überraschenderweise eine Gruppe von Chinolinderivaten hervorragend dazu eignet, Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, wie beispielsweise Pflanzenschutzmitteln, insbesondere Herbiziden, zu schützen. Diese Chinolinderivate werden daher im folgenden auch als "Gegengmittel" oder "Antidot" bezeichnet.

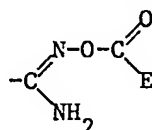
Chinolinderivate, welche zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien geeignet sind, entsprechen der Formel I



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyano, R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl, A eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe.

Unter Amidoxim ist die Gruppe $\begin{array}{c} \text{N-OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ zu verstehen. Das Amidoxim kann

am Sauerstoffatom acyliert sein. Als am Sauerstoffatom acylierte Amidoxime kommen solche der Formel



in Betracht, in denen E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, wobei R_7 C_1 - C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist,

R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substi-

tuiert ist,

R_{11} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder C_1-C_3 -Alkoxy oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten.

Bei R_7 als Heterocyclus kann es sich um gesättigte, teilgesättigte oder ungesättigte Heterocyclen handeln, wie beispielsweise Thiophen, Furan, Tetrahydrofuran und Pyrimidin.

Als Heterocyclen, welche von R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, gebildet werden, kommen gesättigte, teilgesättigte oder ungesättigte Heterocyclen in Betracht. Beispiele für solche Heterocyclen sind Pyrrolidin, Pyrrolin, Pyrrol, Imidazolidin, Imidazolin, Imidazol, Piperazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Thiazin, Oxazol, Thiazol und insbesondere Piperidin und Morphin.

Als Salzbildner kommen organische und anorganische Säuren in Betracht. Beispiele organischer Säuren sind Essigsäure, Trichloressigsäure, Oxalsäure, Benzolsulfonsäure und Methansulfonsäure. Beispiele anorganischer Säuren sind Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure und Salpetersäure.

Als Metallkomplexbildner eignen sich beispielsweise Elemente der 3. und 4. Hauptgruppe, wie Aluminium, Zinn und Blei, sowie der 1. bis 8. Nebengruppe, wie beispielsweise Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zirkon, Zink, Kupfer, Silber und Quecksilber. Bevorzugt sind die Nebengruppenelemente der 4. Periode.

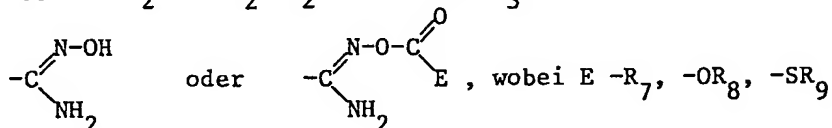
Unter Halogen als Substituent oder Teil eines Substituenten sind Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen.

Unter Alkyl als Substituent oder Teil eines Substituenten kommen im Rahmen der jeweils angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen alle geradkettigen und alle verzweigten Alkylgruppen in Betracht.

C_3-C_6 -Cycloalkyl steht für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Von den C_2-C_4 -Alkenyl- und C_3-C_6 -Alkynylgruppen sind vor allem Vinyl, Allyl, 1-Propenyl, Isopropenyl und Propinyl zu erwähnen.

Besonders geeignet zur erfindungsgemässen Verwendung sind Verbindungen der Formel I, in denen R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyan, R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1-C_3 -Alkyl, A eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$, Z Cyan oder eine der Gruppen



oder $-NR_{10}R_{11}$; worin

R_7 C_1-C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1-C_3 -Alkyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1-C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist,

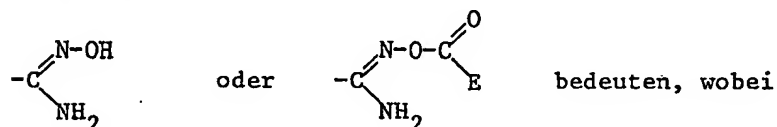
R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1-C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2-C_4 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substituiert ist,

R_{11} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder C_1-C_3 -Alkoxy oder

R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden

sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe.

Von diesen Verbindungen sind diejenigen bevorzugt, in denen R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod oder Nitro, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1 - C_3 -Alkyl oder Nitro, R_4 Wasserstoff, Brom oder Methyl, R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$, Z Cyan,



E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin R_7 C_1 - C_7 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkyl, welches durch 1 bis 3 Chlor- oder Bromatome substituiert ist, C_1 - C_4 -Alkoxymethyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_3 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Nitro und Methyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Chlor oder Nitro monosubstituiert ist, einen unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom mono- oder disubstituierten Thiophen-, Furan-, Tetrahydrofuran- oder Pyrimidinring,

R_8 C_1 - C_4 -Alkyl, durch Chlor oder Brom monosubstituiertes Aethyl, C_2 - C_3 -Alkenyl, Propinyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist,

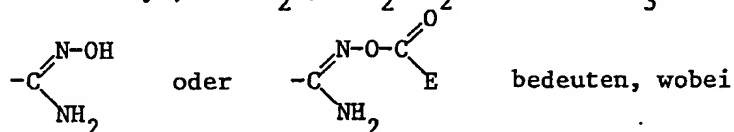
R_9 C_1 - C_7 -Alkyl,

R_{10} C_1 - C_4 -Alkyl, Chloräthyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methoxy oder Trifluormethyl substituiert ist, und

R_{11} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy oder

R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morpholinring bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in denen R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff, Chlor oder Nitro, R_4 und R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z Cyan,



E für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$, $-\text{SR}_9$ oder $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, worin

R_7 Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert. Butyl, Isobutyl, Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlor-n-propyl, 1,2-Dichloräthyl, Methoxymethyl, n-Propoxymethyl, sek. Butoxymethyl, Cyclopropyl, Vinyl, 1-Propenyl, Isopropenyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, Benzyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, 5-Brom-2-furyl, 2-Tetrahydrofuryl oder 2,4-Dichlorpyrimidin-5-yl,

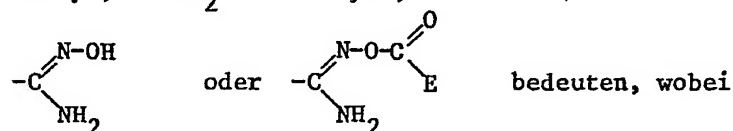
R_8 Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Bromäthyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl,

R_9 Aethyl, Isopropyl oder n-Pentyl,

R_{10} Methyl, Aethyl, Isopropyl, n-Butyl, Phenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, und

R_{11} Wasserstoff oder Methoxy bedeuten.

Aus dieser Gruppe sind besonders diejenigen Verbindungen hervorzuheben, in denen R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff oder Chlor, R_4 und R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-\text{CH}_2-$ und Z Cyan,



E für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$ oder $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, worin

R_7 Chlormethyl, R_8 Methyl, R_{10} Isopropyl und R_{11} Wasserstoff bedeuten.

Bevorzugt zu verwendende Einzelverbindungen sind:

8-(Cyanomethoxy)-chinolin,

2-(8-Chinolinox)-acetamidoxim,

2-Methyl-8-(cyanomethoxy)-chinolin,

2-(2-Methyl-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
2-(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
0-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
5-Chlor-7-brom-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
0-(Chlormethylcarbonyl)-2-(8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
2-(5-Chlor-7-brom-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
2-(5-Chlor-7-jod-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
0-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-brom-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
2-(2-Methyl-5,7-dichlor-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim),
5,7-Dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
0-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-jod-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
2-Methyl-5,7-dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
0-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(2-methyl-5,7-dichlor-8-chinolinoxyl)-acetamidoxim,
und insbesondere
5-Chlor-7-jod-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
5-Chlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin und
0-(Methoxycarbonyl)-2-(8-chinolinoxyl)-acetamidoxim.

Als aggressive Agrarchemikalien kommen beispielsweise Defoliationsmittel, Desiccationsmittel, Mittel zum Schutz gegen Frostschäden und Pflanzenschutzmittel, wie beispielsweise Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide und insbesondere Herbizide in Betracht. Die Agrarchemikalien können verschiedenen Stoffklassen angehören. Herbizide können beispielsweise zu einer der folgenden Stoffklassen gehören: Triazine und Triazinone; Harnstoffe wie beispielsweise 1-(Benzthiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff ("Methabenzthiazuron") oder insbesondere Phenylharnstoffe oder Sulfonylharnstoffe; Carbamate und Thiocarbamate; Halogenacetanilide, insbesondere Chloracetanilide; Chloracetamide; Halogenphenoxyessigsäureester; Diphenyläther, wie beispielsweise

substituierte Phenoxyphenoxyessigsäureester und -amide und substituierte Phenoxyphenoxypropionsäureester und -amide; substituierte Pyridyloxyphenoxyessigsäureester und -amide und substituierte Pyridyloxyphenoxypropionsäureester und -amide, insbesondere 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-propinylester und 2-[4-(5-Trifluormethylpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-n-butylester; Benzoessäurederivate; Nitroaniline; Oxadiazolone; Phosphate; und Pyrazole.

Im einzelnen kommen beispielsweise folgende Substanzen in Betracht:
Triazine und Triazinone: 2,4-Bis(isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Prometryn"), 2,4-bis(äthylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Simetryn"), 2-(1',2'-Dimethylpropylamino)-4-äthylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Dimethametryn"), 4-Amino-6-tert.butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on ("Metribuzin"), 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin ("Atrazin"), 2-Chlor-4,6-bis(äthylamino)-1,3,5-triazin ("Simazin"), 2-tert. Butylamino-4-chlor-6-äthylamino-1,3,5-triazin ("Terbuthylazin"), 2-tert. Butylamino-4-äthylamino-6-methoxy-1,3,5-triazin ("Terbumeton"), 2-tert. Butylamino-4-äthylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Terbutryn"), 2-Aethylamino-4-isopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Ametryn");

Harnstoffe: 1-(Benzothiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff; Phenylharnstoffe wie beispielsweise 3-(3-Chlor-p-tolyl)-1,1-dimethylharnstoff ("Clortoluron"), 1,1-Dimethyl-3-($\alpha\alpha$ -trifluor-m-tolyl)-harnstoff ("Fluometuron"), 3-(4-Brom-3-chlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff ("Chlorbromuron"), 3-(4-Bromphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff ("Metobromuron"), 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff ("Linuron"), 3-(4-Chlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff ("Monolinuron"), 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff ("Diuron"), 3-(4-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff ("Monuron"), 3-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-1,1-dimethylharnstoff ("Metoxuron"); Sulfonylharnstoffe wie beispielsweise N-(2-Chlorphenylsulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff, N-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-harnstoff, N-(2,5-Dichlorphenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff, N-[2-(2-butenyloxy)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff sowie

die in den europäischen Patentpublikationen 44808 und 44809 genannten Sulfonylharnstoffe;

Carbamate und Thiocarbamate: N-(3',4'-Dichlorphenyl)-propionanilid ("propanil"), S-4-Chlorbenzyl-diäthyl-thiocarbamat ("Benthiocarb"), S-Aethyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat ("Molinate"), S-Aethyl-di-propyl-thiocarbamat ("EPTC"), N,N-di-sec. Butyl-S-benzyl-thiocarbamat, S-(2,3-Dichlorallyl)-di-isopropyl-thiocarbamat ("Di-allate"), 1-(Propylthiocarbonyl)-decahydro-chinaldin, S-Aethyl-di-isobutyl-thiocarbamat ("Butylate");

Chloracetanilide: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-n-propoxyäthyl)-acetanilid ("Propalochlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)-acet-o-toluidid ("Metolachlor"), 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid ("Butachlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)acet-o-toluidid ("Acetochlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-propoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxyäthyl)acetanilid ("Dimethachlor"), 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acetanilid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-ylmethyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-butoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid ("Metazolachlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-butoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid und 2-Chlor-2'-trimethylsilyl-N-(butoxymethyl)-acetanilid;

Chloracetamide: N-[1-Isopropyl-2-methylpropen-1-yl-(1)]-N-(2'-methoxyäthyl)-chloracetamid.

Diphenyläther und Nitrodiphenyläther: 2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenyläther ("Nitrofen"), 2-Chlor-1-(3'-äthoxy-4'-nitrophenoxy)-4-trifluormethyl-benzol ("Oxyfluorfen"), 2',4'-Dichlorphenyl-3-methoxy-4-nitrophenyl-äther ("Chlormethoxynil"), 2-[4'-(2",4"-Dichlorphenoxy)-phenoxy]propionsäure-methylester, N-(2'-Phenoxyäthyl)-2-[5'(2"-chlor-4"-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäureamid, 2-[2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäure-2-methoxyäthyl-

ester; 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-oxazolin-2'-yl-4'-nitrophenyl-äther;

Benzoessäurederivate: Methyl-5-(2',4'-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat ("Bifenox"), 5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-2-nitrobenzoesäure ("Acifluorfen"), 2,6-Dichlorbenzonitril ("Dichlobenil").

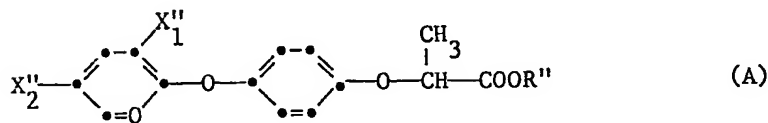
Nitroaniline: 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin ("Trifluralin"), N-(1'-Äthylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin ("Pendimethalin").

Oxadiazolone: 5-tert.-Butyl-3-(2',4'-dichlor-5'-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-on ("Oxadiazon").

Phosphate: S-2-Methylpiperidino-carbonylmethyl-0,0-dipropyl-phosphorodithioat ("Piperophos").

Pyrazole: 1,3-Dimethyl-4-(2',4'-dichlorbenzoyl)-5-(4'-tolylsulfonyloxy)-pyrazol.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel I zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden der Formel A



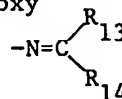
worin

X''_1 Wasserstoff oder Halogen,

X''_2 Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl,

Q das Fragment =N- oder =CH-,

R'' C_1 - C_4 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkynyl oder



R_{13} C_1-C_4 -Alkyl, R_{14} C_1-C_4 -Alkyl oder R_{13} und R_{14} gemeinsam C_1-C_5 -Alkylen bedeuten.

Als Kulturpflanzen, welche durch Chinolinderivate der Formel I gegen aggressive Agrarchemikalien geschützt werden können, kommen insbesondere diejenigen in Betracht, die auf dem Nahrungs- oder Textilsektor von Bedeutung sind, wie beispielsweise Kulturhirse, Reis, Mais, Getreidearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr und Soja.

Ein geeignetes Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen unter Verwendung von Verbindungen der Formel I besteht darin, dass man Kulturpflanzen, Teile dieser Pflanzen oder für den Anbau der Kulturpflanzen bestimmte Böden vor oder nach dem Einbringen des pflanzlichen Materials in den Boden mit einer Verbindung der Formel I oder einem Mittel, welches eine solche Verbindung enthält, behandelt. Die Behandlung kann vor, gleichzeitig mit oder nach dem Einsatz der Agrarchemikalie erfolgen. Als Pflanzenteile kommen insbesondere diejenigen in Betracht, die zur Neubildung einer Pflanze befähigt sind, wie beispielsweise Samen, Früchte, Stengelteile und Zweige (Stecklinge) sowie auch Wurzeln, Knollen und Rhizome.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, wobei die Kulturpflanzenbestände, Teile der Kulturpflanzen oder Anbauflächen für Kulturpflanzen mit einem Herbizid und einer Verbindung der Formel I oder Ia oder einem Mittel, welches diese Kombination enthält, behandelt. Die die Herbizid/Antidot-Kombination enthaltenden Mittel bilden ebenfalls einen Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln.

Als Kulturpflanzen oder Teile dieser Pflanzen kommen beispielsweise die vorstehend genannten in Betracht. Als Anbauflächen gelten die bereits mit Kulturpflanzen bewachsenen oder die ausgesäten Bodenareale, wie auch die zur Bebauung mit Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Die zu applizierende Aufwandmenge Antidot im Verhältnis zur Agrarchemikalie richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung oder durch getrennte Applikation von Agrarchemikalie und Antidot durchgeführt wird, liegt in der Regel ein Verhältnis von Antidot zu Agrarchemikalie von 1:100 bis 10:1, bevorzugt 1:5 bis 8:1, und insbesondere 1:1, vor.

Dagegen werden bei der Samenbeizung und ähnlichen Einsatzmethoden weit geringere Mengen Antidot im Verhältnis zur Aufwandmenge an Agrarchemikalie/ha Anbaufläche benötigt. Bei der Samenbeizung werden in der Regel 0,1 bis 10 g Antidot/kg Samen, bevorzugt 1 bis 2 g, appliziert. Wird das Gegenmittel kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmässigerweise Antidot-Lösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10 000 ppm, bevorzugt 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit inerten Zusatzstoffen und/oder den zu antagonisierenden Agrarchemikalien zur Anwendung gelangen.

Die vorliegende Anmeldung betrifft daher auch Mittel, welche Verbindungen der Formel I und inerte Zusatzstoffe und/oder zu antagonisierende Agrarchemikalien, insbesondere Pflanzenschutzmittel und vor allem Herbizide, enthalten.

Zur Applikation werden die Verbindungen der Formel I oder Kombinationen von Verbindungen der Formel I mit zu antagonisierenden Agrarchemikalien zweckmässigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h., die den Wirkstoff der Formel I oder eine Kombination von Wirkstoff der Formel I mit zu antagonisierender Agrarchemikalie und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Ver-

besserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzentrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffs der Formel I und gegebenenfalls auch der zu antagonisierenden Agrarchemikalie nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen wie wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. Ferner sind auch die Fettsäure-methyllaurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z.B. das Na- oder Ca-Salz

der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8 bis 22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxyd-Adduktes oder Phospholipide in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Aethyldiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanole, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxydaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC
Publishing Corp., Ringwood New Jersey, 1980
Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents",
Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1980

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1 % insbesondere 99,8 bis 5 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 % eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Für die Verwendung von Verbindungen der Formel I oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff durch Schütteln in einem Gefäss bis zur gleichmässigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 10 bis 500 g Wirkstoff der Formel I (40 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.

b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formel I nach der Methode a) (Nassbeizung).

c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 50-3200 ppm Wirkstoff der Formel I während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäss die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 10 g bis 500 g, vorzugsweise 50 bis 250 g AS pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation aus Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Gegenmittel und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:10) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,1 bis 10 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischung wird vorzugsweise vor oder unmittelbar nach der Aussaat appliziert oder 5 bis 10 cm tief in den noch nicht gesäten Boden eingearbeitet.

iii) Applikation in die Saatsfurche

Das Gegenmittel wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatsfurche eingebracht und hierauf

wird nach dem Decken der Saatsfurche in normaler Weise das Herbizid im Voraufverfahren appliziert.

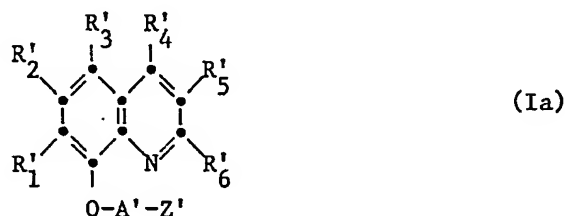
iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Der Wirkstoff wird in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und trocknen gelassen. Gegebenenfalls kann ein Ueberzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Verbindungen der Formel I, in denen gleichzeitig R_1 , R_2 , R_4 , R_5 und R_6 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff oder Chlor, A eine der Gruppen $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z Cyan oder die Gruppe $\begin{array}{c} \text{N-OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ bedeuten, sind

bekannt aus Areschka et al., Eur. J. Med.Chem. - Chimica Therapeutica, September-Oktober 1975, 10 (5), 463-469. Sie besitzen teilweise anti-aggressive Eigenschaften.

Die übrigen Verbindungen der Formel I sind neu und stellen einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Sie entsprechen der Formel Ia



worin R'_1 , R'_2 und R'_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyano, R'_4 , R'_5 und R'_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl, A' eine der Gruppen $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z' Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metall-

komplexe, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig R₁['], R₂['], R₄['], R₅['] und R₆['] Wasserstoff, R₃['] Wasserstoff oder Chlor und A' -CH₂- oder -CH(CH₃)- bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in denen R₁['], R₂['] und R₃['] unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,

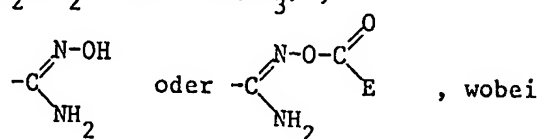
C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Nitro oder Cyano,

R₄['], R₅['] und R₆['] unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder

C₁-C₃-Alkyl,

A' eine der Gruppen -CH₂-, -CH₂-CH₂- oder -CH(CH₃)-,

Z' Cyan oder eine der Gruppen



E für -R₇, -OR₈, -SR₉ oder -NR₁₀R₁₁ steht, worin

R₇ C₁-C₇-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C₁-C₄-

Alkoxy substituiert ist, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl,

welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C₁-C₃-Alkyl

substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen,

Nitro oder C₁-C₃-Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen

heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe

N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert

ist,

R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, welches

unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C₂-C₄-Alkenyl,

C₃-C₆-Alkyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen,

C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert

ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro

substituiert ist,

R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy oder

R₁₀ und R₁₁ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden

sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein

weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, be-

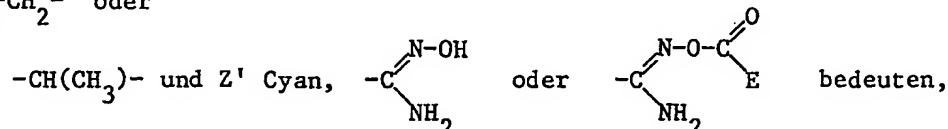
deuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe,

mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn

gleichzeitig R₁['], R₂['], R₄['], R₅['] und R₆['] Wasserstoff, R₃['] Wasserstoff oder

Chlor und A' -CH₂- oder -CH(CH₃)- bedeuten.

Von diesen Verbindungen sind diejenigen bevorzugt, in denen R'_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod oder Nitro, R'_2 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1-C_3 -Alkyl oder Nitro, R'_4 Wasserstoff, Brom oder Methyl, R'_5 Wasserstoff, R'_6 Wasserstoff oder Methyl, A' $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder



wobei

E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin

R_7 C_1-C_7 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkyl, welches durch 1 bis 3 Chlor- oder Bromatome substituiert ist, C_1-C_4 -Alkoxymethyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Nitro und Methyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Chlor oder Nitro monosubstituiert ist, einen unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom mono- oder disubstituierten Thiophen-, Furan, Tetrahydrofuran- oder Pyrimidinring,

R_8 C_1-C_4 -Alkyl, durch Chlor oder Brom monosubstituiertes Aethyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Propinyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist,

R_9 C_1-C_7 -Alkyl,

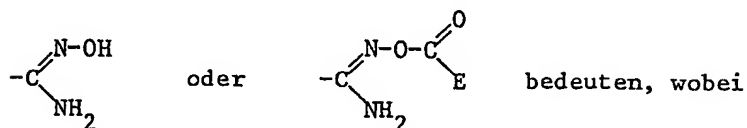
R_{10} C_1-C_4 -Alkyl, Chloräthyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methoxy und Trifluormethyl substituiert ist, und

R_{11} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,

oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morpholinring bedeuten, enthält, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig

R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ bedeuten.

Aus dieser Gruppe sind insbesondere diejenigen Verbindungen hervorzuheben, in denen R'_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R'_2 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff, Chlor oder Nitro, R'_4 und R'_5 Wasserstoff, R'_6 Wasserstoff oder Methyl, A' $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z' Cyan,



E für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$, $-\text{SR}_9$ oder $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, worin

R_7 Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert. Butyl, Isobutyl, Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlor-n-propyl, 1,2-Dichlor-äthyl, Methoxymethyl, n-Propoxymethyl, sek.-Butoxymethyl, Cyclopropyl, Vinyl, 1-Propenyl, Isopropenyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, Benzyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, 5-Brom-2-furyl, 2-Tetrahydrofuryl oder 2,4-Dichlorpyrimidin-5-yl,

R_8 Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Bromäthyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl,

R_9 Aethyl, Isopropyl oder n-Pentyl,

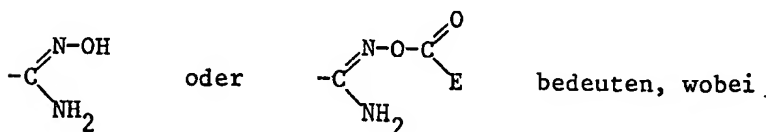
R_{10} Methyl, Aethyl, Isopropyl, n-Butyl, Phenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, und

R_{11} Wasserstoff oder Methoxy bedeuten,

mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in denen

R'_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R'_2 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor, R'_4 und R'_5 Wasserstoff, R'_6 Wasserstoff oder Methyl, A' $-\text{CH}_2-$ und Z' Cyan,



E für $-R_7$, $-OR_8$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin R_7 Chlormethyl, R_8 Methyl, R_{10} Isopropyl und R_{11} Wasserstoff bedeuten, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-\text{CH}_2-$ bedeuten.

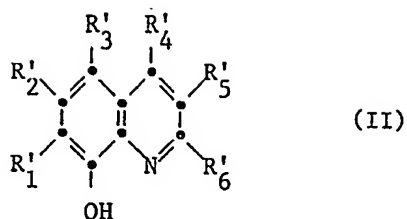
Besonders hervorzuheben sind die folgenden Verbindungen:

2-Methyl-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
 2-(2-Methyl-8-chinolinox)-acetamidoxim,
 O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim,
 O-(Chlormethylcarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim,
 2-(5-Chlor-7-brom-8-chinolinox)-acetamidoxim,
 5-Chlor-7-brom-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
 O-(Methoxycarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim,
 2-(5-Chlor-7-jod-8-chinolinox)-acetamidoxim,
 O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-brom-8-chinolinox)-acetamidoxim,
 2-(2-Methyl-5,7-dichlor-8-chinolinox)-acetamidoxim,
 5,7-Dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
 O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-jod-8-chinolinox)-acetamidoxim,
 2-Methyl-5,7-Dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin,
 O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(2-methyl-5,7-dichlor-8-chinolinox)-acetamidoxim,
 und insbesondere
 5-Chlor-7-jod-8-(cyanomethoxy)-chinolin.

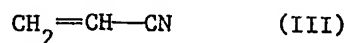
Die Herstellung von Verbindungen der Formel Ia erfolgt, indem man

a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, in denen

R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 und R'_6 die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben, A' für die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und Z' für Cyan steht, eine Verbindung der Formel II

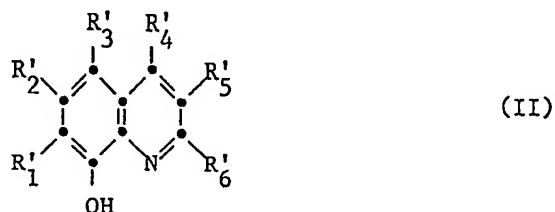


worin R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 und R'_6 die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel III



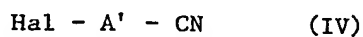
umsetzt, oder

b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, in denen R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 und R'_6 die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben, A' für eine der Gruppen $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z' für Cyan steht, eine Verbindung der Formel II



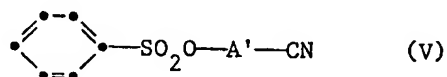
worin R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 und R'_6 die für Formel II angegebenen Bedeutungen haben, mit

i) einer Verbindung der Formel IV



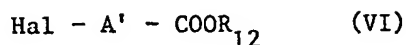
worin Hal für ein Halogenatom steht und A' die vorstehend angegebene Bedeutung hat, umsetzt, oder

ii) einer Verbindung der Formel V

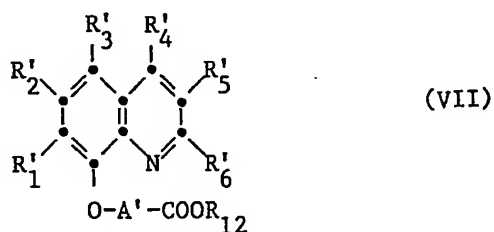


worin A' die vorstehend angegebene Bedeutung hat, umsetzt, oder

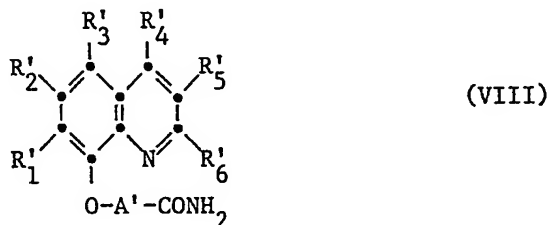
iii) einer Verbindung der Formel VI



worin Hal für ein Halogenatom und R_{12} für eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen und A' die vorstehend angegebene Bedeutung hat, umgesetzt und die erhaltenen Ester der Formel VII



worin R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 , A' und R_{12} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, mit Ammoniak in die entsprechenden Amide der Formel VIII



worin R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 und A' die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, überführt und anschliessend dehydratisiert, und/oder

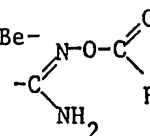
c) zur Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel Ia, in denen R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, steht, eine Verbindung der Formel Ia, in welcher R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Cyan steht, mit Hydroxylamin oder einem Säuresalz des Hydroxylamins umgesetzt, und/oder

d) zur Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel Ia, in denen R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für acyliertes Amidoxim steht, eine Verbindung

der Formel Ia, in welcher $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Amidoxim steht, acyliert.

So lassen sich beispielsweise Verbindungen der Formel Ia, in denen

$R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für acyliertes Amidoxim der Formel



steht, wobei $E = -R_7, -OR_8, -SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ ist, worin R_7 C_1-C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1-C_3 -Alkyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1-C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, R_8, R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1-C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2-C_4 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substituiert ist, R_{11} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder C_1-C_3 -Alkoxy oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten, in der Weise herstellen, dass man eine Verbindung der Formel Ia, in welcher $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Amidoxim steht, mit einer Verbindung der Formel IX



worin X für ein Halogenatom und Y für $-R_7, -OR_8, -SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$, wobei R_7, R_8, R_9, R_{10} und R_{11} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, oder X und Y gemeinsam für die Iminogruppe $=N-R_{10}$ stehen, umgesetzt.

Die Umsetzung (a) von Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel III kann bevorzugt in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt werden. Als Katalysatoren besonders geeignet sind Metallalkoholate, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, oder Hydroxyde, wie beispielsweise Natriumhydroxyd.

Die Umsetzung (b/i) von Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel IV wird bevorzugt in Methyläthylketon in Gegenwart von Kaliumcarbonat oder in Dimethylformamid in Gegenwart von Natriumhydrid vorgenommen, während die Umsetzung (b/ii) von Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel V am zweckmässigsten in einem Zweiphasensystem vorgenommen wird, wobei die eine Phase Wasser, die andere eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, wie beispielsweise Toluol oder Methylenchlorid, darstellt. Als Katalysator dient bei diesen Umsetzungen ein Phasentransferkatalysator wie beispielsweise Benzyltriäthylammoniumchlorid.

In den Verbindungen der Formel IV steht Hal für Chlor, Brom, Fluor und Jod. Bevorzugt sind Chlor und Brom, wobei vorteilhafterweise Kaliumjodid als Katalysator eingesetzt wird.

In den Verbindungen der Formel VI steht Hal für Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Die Dehydratisierung (b/iii) von Amiden der Formel VIII zu den entsprechenden Nitrilen lässt sich auf an sich bekannte Weise durchführen, beispielsweise mit Phosphorpentoxyd oder Phosphoroxychlorid.

Für die Umsetzung (c) von Nitrilen der Formel Ia mit Hydroxylamin oder Säuresalzen des Hydroxylamins kommen insbesondere Salze des Hydroxylamins mit anorganischen Säuren, vor allem Hydroxylaminhydrochlorid oder -sulfat, in Betracht, wobei die Umsetzung mit Säuresalzen zweckmässigerweise in Gegenwart einer Base durchgeführt wird,

wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxyden, beispielsweise Natriumhydroxyd, oder tertiären organischen Basen, beispielsweise tertiären Aminen wie Pyridin oder Trialkylamin.

In der Formel IX steht X für Chlor, Brom, Fluor oder Jod.

Die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Chinoline und Chinaldine sind bekannt oder lassen sich analog bekannten Verfahren herstellen.

Die bekannten Verbindungen der Formel I, welche nicht durch die Formel Ia umfasst sind, lassen sich nach den für Verbindungen der Formel Ia beschriebenen Methoden herstellen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Illustration der Erfindung.

Herstellungsbeispiele für Wirkstoffe

Beispiel 1: 2-Methyl-5,7-dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin (Verbindung Nr. 18)

10,7 g 5,7 Dichlor-8-hydroxychinaldin werden in der Wärme in 150 ml 2-Butanon gelöst, portionenweise mit 10,4 g Kaliumcarbonat versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von 1 g Kaliumjodid werden unter Rühren und Kochen unter Rückfluss 7,1 g Chloracetonitril in 30 ml 2-Butanon zugetropft und anschliessend 3 Stunden bei einer Innentemperatur von 75° C erwärmt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 1 L Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Chloroform/Petroläther (40-60° C) umkristallisiert. Man erhält 2-Methyl-5,7-dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin. Smp. 157-158°C.

Beispiel 2: 2-(8-Chinolinox)-acetamidoxim (Verbindung Nr. 2)

Zu 15,8 g 8-(Cyanomethoxy)-chinolin in 100 ml Aethanol wird eine Lösung von 6,4 g Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ml Wasser und 6,4 g

Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 30° C erwärmt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 250 ml Wasser verdünnt, filtriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 2-(8-Chinolinox)-acetamidoxim als hellbraunes Pulver. Smp. 201-204° C (Zersetzung).

Beispiel 3: O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-brom-8-chinolinox)-acetamidoxim (Verbindung Nr. 14).

8,6 g 2-(5-Chlor-7-brom-8-chinolinox)-acetamidoxim in 100 ml Acetonitril werden unter Rühren bei 65° C innerhalb 15 Minuten mit 3,3 g Isopropylisocyanat und 0,1 g 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan versetzt und anschliessend zwei Stunden bei 60° C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert, mit wenig Acetonitril nachgewaschen und getrocknet. Man erhält O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-brom-8-chinolinox)-acetamidoxim in Form weisser Kristalle. Smp. 162-165° C.

Analog einer der vorstehend beschriebenen Methoden lassen sich auch die folgenden, in der Tabelle 1 zusammen mit den Verbindungen der vorstehenden Beispiele aufgeführten Verbindungen der Formeln I und Ia herstellen:

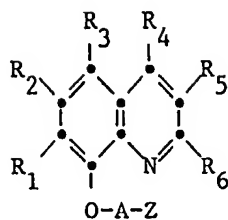


Tabelle 1

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
1	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	118-119°C
2	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	201- 204°C (Z)
3	H	H	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	114-116°C
4	H	H	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	209- 210°C (Z)
5	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	203- 205°C (Z)
6	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \quad \text{C}_3\text{H}_7\text{iso} \end{array}$	136-138°C
7	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	159-160°C
8	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	129-130°C
9	Br	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	197- 198°C (Z)
10	Br	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	150-151°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
11	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		143-145°C
12	J	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		195- 196°C (Z)
13	J	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	141-143°C
14	Br	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		162-165°C
15	Cl	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -		205- 207°C (Z)
16	Cl	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	150-152°C
17	J	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		163-167°C
18	Cl	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	157-158°C
19	Cl	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -		149-152°C
20	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ -	-CN	108-112°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
21	H	H	H	CH ₃	H	H	-CH ₂ -	-CN	121-124°C
22	H	H	H	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	-CN	
23	H	H	CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
24	H	H	H	H	H	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	186-189°C
25	H	H	H	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	-CN	143-145°C
26	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
27	H	H	Br	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
28	H	H	H	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2- \end{array}$	-CN	143-145°C
29	H	H	H	Br	H	H	-CH ₂ -	-CN	
30	H	H	H	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
31	H	H	Cl	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	-CN	143-145°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
32	H	H	J	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	191-194°C (Z)
33	H	H	Br	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	-CN	
34	H	H	Br	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
35	H	H	H	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
36	H	H	F	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
37	H	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
38	H	H	Br	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	-CN	
39	H	H	H	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
40	H	H	Br	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
41	Cl	H	Br	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
42	H	H	J	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
43	H	H	Cl	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	-CN	186-189°C (Z)
44	H	H	Br	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
45	Cl	H	Br	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	-CN	
46	H	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
47	H	H	Cl	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
48	Cl	H	Br	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
49	H	H	J	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
50	H	H	Br	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
51	Cl	H	Br	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
52	Br	H	Cl	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$	-CN	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
53	Br	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	154-156°C
54	Cl	H	Br	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
55	H	H	Br	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
56	Br	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
57	J	H	Cl	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	-CN	
58	J	H	Br	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
59	H	H	Cl	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
60	Br	H	J	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
61	H	H	NO ₂	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	-CN	
62	Br	H	NO ₂	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
63	J	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
64	Cl	H	J	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	214-216°C (Z)
65	Cl	H	NO ₂	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \text{C} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
66	J	H	Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
67	Br	H	Br	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \text{C} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
68	Cl	H	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	166-169°C
69	Cl	H	Br	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \text{C} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
70	Cl	H	NO ₂	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
71	Cl	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \text{C} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
72	Cl	H	C ₃ H ₇	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
73	Br	H	Br	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
74	Br	H	Br	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
75	Br	H	Cl	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \text{C} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

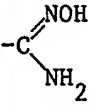
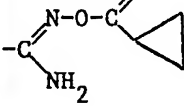
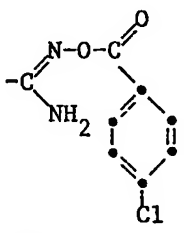
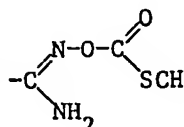
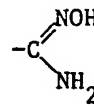
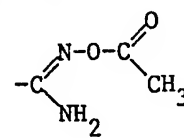
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
76	J	H	J	H	H	H	-CH ₂ -		165-166°C
77	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
78	J	H	J	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
79	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		139-141°C
80	J	H	J	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	141-143°C
81	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
82	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
83	NO ₂	H	NO ₂	H	H	CH ₃	-CH ₂ -		
84	J	H	F	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	
85	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		141-143°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

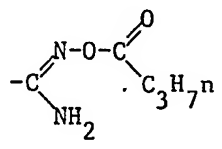
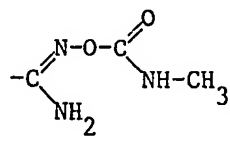

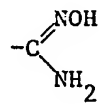
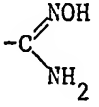
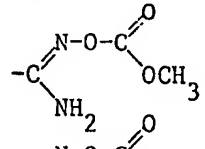
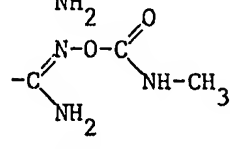

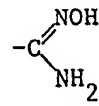
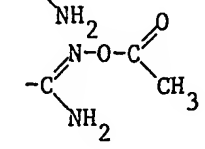
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
86	J	H	NO ₂	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	162-164°C
87	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
88	NO ₂	H	NO ₂	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
89	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
90	H	H	NO ₂	H	H	H	-CH ₂ -	-CN	212-215°C (Z)
91	J	H	Cl	H	H	H			
92	H	H	NO ₂	H	H	H	-CH ₂ -		
93	H	H	NO ₂	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	-CN	
94	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		148-149°C
95	H	H	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -		
96	H	H	NO ₂	H	H	H			
97	H	H	H	H	H	CH ₃	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
98	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	139-140°C
99	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{S}-\text{C}_5\text{H}_{11}^n \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	111-114°C
100	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CHCl} \\ \diagdown \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
101	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{CH} \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	158-162°C
102	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	123-125°C
103	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	138-139°C
104	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C}_4\text{H}_9^n \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	120-122°C
105	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	157-158°C (Z)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

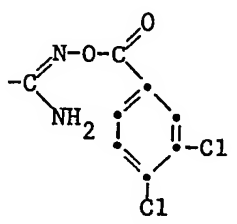
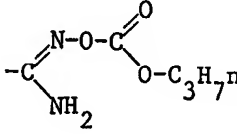
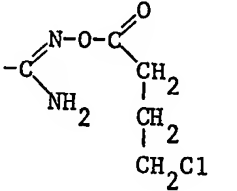
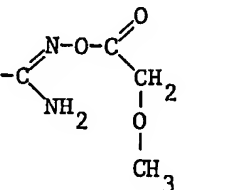
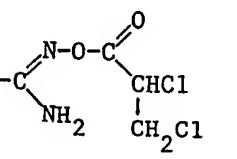
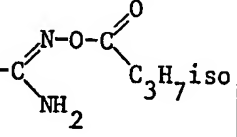
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
106	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		144-146°C
107	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
108	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
109	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		112-114°C
110	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
111	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
112	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		155-156°C
113	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
114	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
115	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		107-110,5°C
116	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
117	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
118	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		131-132°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

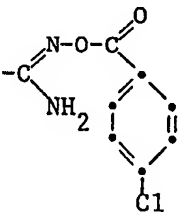
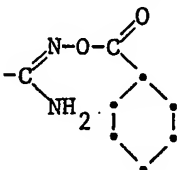
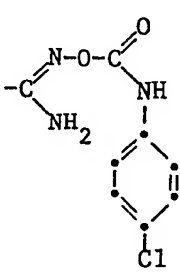
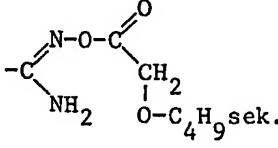
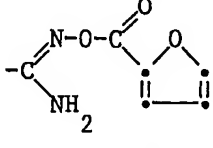
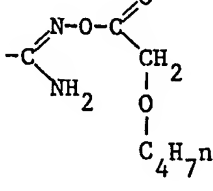
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
119	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
120	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
121	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
122	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		84-86°C
123	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		168-169°C
124	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		100-103°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

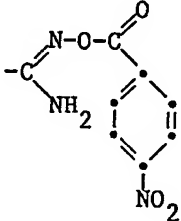
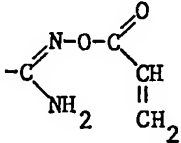
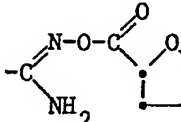
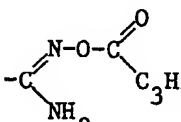
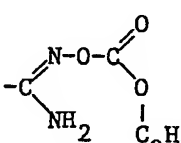
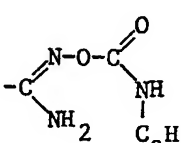
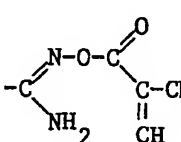
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
125	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
126	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
127	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		156-157°C (Z)
128	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		82-85°C
129	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		144-147°C
130	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
131	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		128-130°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

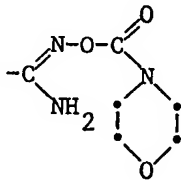
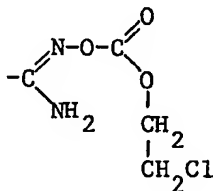
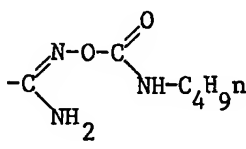
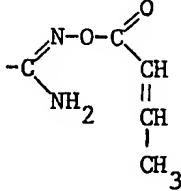
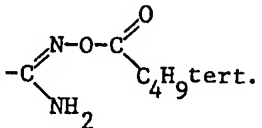
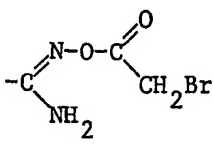
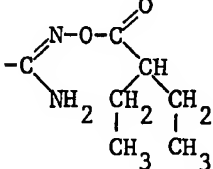
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
132	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		90-92°C
133	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
134	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
135	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		132-134°C
136	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
137	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
138	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

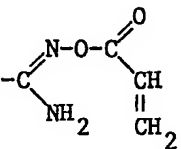
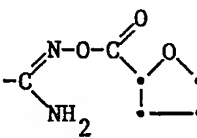
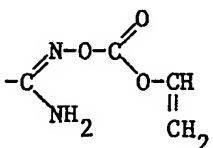
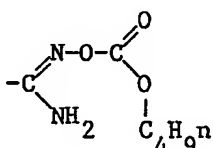
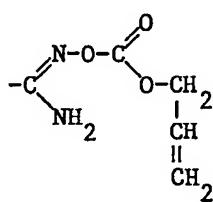
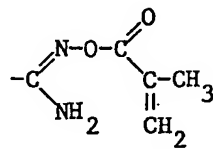
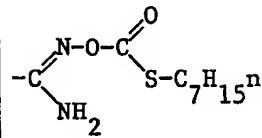
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physikalische Daten; Smp.
139	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		138-140°C
140	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		129-131°C
141	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
142	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		121-123°C
143	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		123-125°C
144	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
145	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
146	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		127-128°C (Z)
147	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
148	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
149	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		173-175°C
150	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		135-137°C
151	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

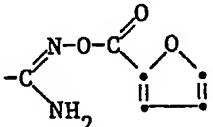
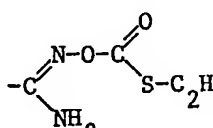
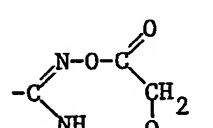
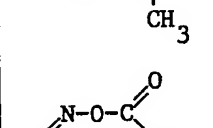
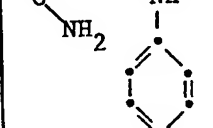
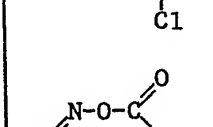
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
152	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		191-192°C (Z)
153	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		120-121°C
154	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		118-120°C
155	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		191-192°C (Z)
156	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
157	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

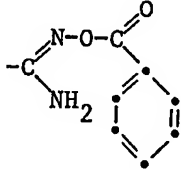
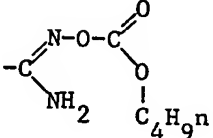
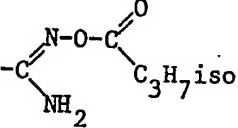
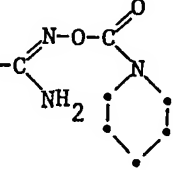
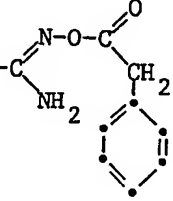
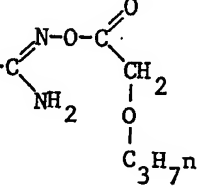
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
158	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		158-159°C
159	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
160	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		115-117,5°C
161	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
162	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		140-142°C
163	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

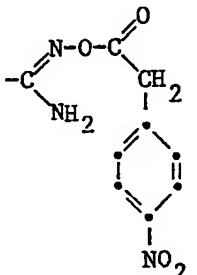
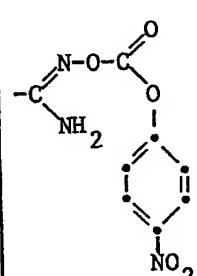
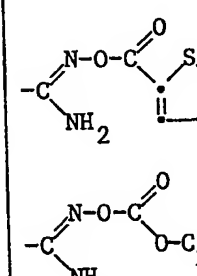
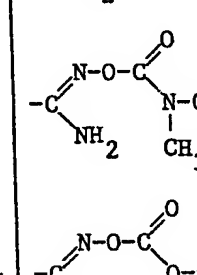
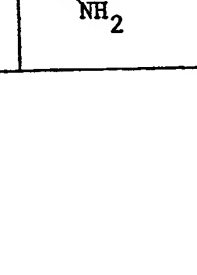

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
164	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		164-165°C
165	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
166	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
167	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
168	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		129-132°C
169	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

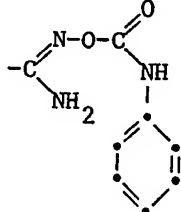
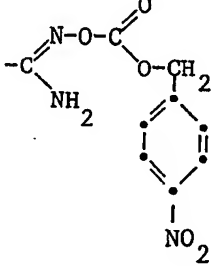
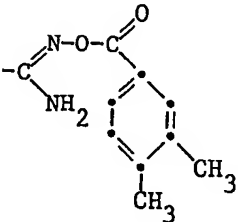
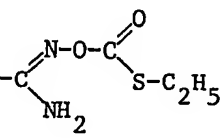
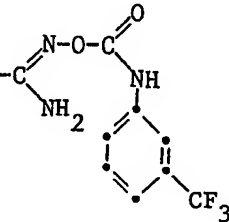
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
170	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		155-157,5°C
171	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
172	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
173	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		
174	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		158-160°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
175	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	155-158°C (Z)
176	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7\text{iso} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
177	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
178	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{CHCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
179	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
180	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9\text{tert.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
181	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{CCl}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
182	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7\text{iso} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	123-124°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
183	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
184	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
185	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
186	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		173-176°C (Z)
187	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		
188	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		134-136°C (Z)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A	Z	physika- lische Daten; Smp.
189	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		100-102°C
190	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		100-102°C
191	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		100-102°C
192	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		197-199°C
193	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		197-199°C
194	H	H	Cl	H	H	H	-CH ₂ -		197-199°C
195	H	H	H	H	H	H	-CH ₂ -		170-171°C

Formulierungsbeispiele für flüssige Wirkstoffe der Formel I

(%=Gewichtsprozent)

<u>4. Emulsions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff aus Tabelle 1	25 %	40 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5 %	8 %	6 %
Ricinusöl-polyäthylenglykoläther (36 Mol AeO)	5 %	-	-
Tributylphenol-polyäthylenglykoläther (30 Mol AeO)	-	12 %	4 %
Cyclohexanon	-	15 %	20 %
Xylolgemisch	65 %	25 %	20 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>5. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff aus Tabelle 1	80 %	10 %	5 %	95 %
Aethylenglykol-monomethyl-äther	20 %	-	-	-
Polyäthylenglykol M G 400	-	70 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	20 %	-	-
Epoxydiertes Kokosnussöl	-	-	1 %	5 %
Benzin (Siedegrenzen 160-190°C)	-	-	94 %	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>6. Granulate</u>	a)	b)
Wirkstoff aus Tabelle 1	5 %	10 %
Kaolin	94 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	-
Attapulgit	-	90 %

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

<u>7. Stäubemittel</u>	a)	b)
Wirkstoff aus Tabelle 1	2 %	5 %
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
Talkum	97 %	-
Kaolin	-	90 %

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

Formulierungsbeispiele für feste Wirkstoffe der Formel I
(%= Gewichtsprozent)

<u>8. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff aus Tabelle 1	25 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	-
Na-Laurylsulfat	3 %	-	5 %
Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)	-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

9. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff aus Tabelle 1	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
Ricinusölpolyglykoläther (35 Mol AeO)	4 %
Cyclohexanon	30 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

10. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff aus Tabelle 1	5 %	8 %
Talkum	95 %	-
Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

11. Extruder Granulat

Wirkstoff aus Tabelle 1	10 %
Na-Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

12. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff aus Tabelle 1	3 %
Polyäthylenglykol (M G 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

13. Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff aus Tabelle 1	40 %
Aethylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %
Na-Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Biologische BeispieleBeispiel 14: Tankmischung im Nachauflaufverfahren in Gerste und Weizen

Gersten- oder Weizensamen werden in Plastiktöpfe, die 0,5 l Erde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Auflaufen der Pflanzen bis zum 2- bis 3-Blattstadium wird die als Antidot zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-propinylester als Tankmischung appliziert. 20 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigen die folgenden Tabellen:

Tabelle 2: Versuchsergebnis in Gerste

Antidot Verbindung Nr.	Antidot kg AS/ha	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutzwirkung in %
7	0,5	0,5	38
13	0,5	0,5	25

Tabelle 3: Versuchsergebnis in Weizen

Antidot Verbindung Nr.	Antidot kg AS/ha	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutzwirkung in %
1	1,5	0,75	38
2	1,5	0,75	50
3	1,5	0,75	50
4	1,5	0,75	38
5	1,5	0,75	50
6	1,5	0,75	50
7	1,5	0,75	38
8	1,5	0,75	50
9	1,5	0,75	25
10	1,5	0,75	50
11	1,5	0,75	50
12	1,5	0,75	50
13	1,5	0,75	50
15	1,5	0,75	50
19	1,5	0,75	38

Beispiel 15: Samenquellung Reis, Herbizid im Voraufverfahren

Reissamen werden 48 Stunden mit Lösungen der als Antidot zu prüfenden Substanz in einer Konzentration von 100 ppm getränkt. Man lässt die Samen dann etwa zwei Stunden trocknen, bis sie nicht mehr kleben. Plastikbehälter (Länge x Breite x Höhe = 25 x 17 x 12 cm) werden bis 2 cm unter dem Rand mit sandigem Lehm gefüllt. Die vorgequollenen Samen werden auf die Bodenoberfläche des Behälters gesät und nur ganz schwach mit Erde bedeckt. Die Erde wird in einem feuchten (nicht sumpfigen) Zustand gehalten. Nun wird das Herbizid 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-[2''-(n-propoxy)-äthyl]-acetanilid in verdünnter Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. Der Wasserstand wird entsprechend dem Wachstum der Pflanzen sukzessive erhöht. 18 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 4

Antidot Verbindung Nr.	Antidot ppm	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
1	100	0,25	50
8	100	0,25	38

Beispiel 16: Tankmischung im Voraufverfahren in Soja

Töpfe (oberer Durchmesser 6 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und Sojasamen der Sorte "Hark" eingesät. Nach dem Bedecken der Samen mit Erde wird die als Antidot zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid 4-Amino-6-tert.butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on in verdünnter Lösung als Tankmischung auf die Bodenoberfläche versprüht. 21 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte

Kontrolle. Ein Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 5

Antidot Verbindung Nr.	Antidot kg AS/ha	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
17	1,5	0,75	38

Beispiel 17: Saatbeizung Mais, Herbizid im Nachauflaufverfahren

Maissamen der Sorte "LG 5" werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm) werden mit Erde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken der Samen mit Erde wird das Herbizid N-[2-(2-butenyloxy)-phenyl-sulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff im Nachauflaufverfahren appliziert. 18 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 6

Herbizid kg AS/ha	1,5			1,0			0,5		
Antidot Ver- bindung Nr. 7 g AS/kg Samen	4	2	1	4	2	1	4	2	1
Relative Schutz- wirkung in %	25	38	38	50	63	50	25	25	25

Beispiel 18: Saatbeizung Mais, Herbizid im Voraufverfahren

Maissamen der Sorte "LG 5" werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm) werden mit Erde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken der Samen mit Erde wird das Herbizid N-[2-(2-butenyloxy)-phenyl-sulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff im Voraufverfahren appliziert. 18 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Ein Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 7

Antidot Verbindung Nr.	Antidot g AS/kg Samen	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	1	1,0	25

Beispiel 19: Saatbeizung in Gerste, Herbizid im Voraufverfahren

Gerstensamen werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastikbehälter (Länge x Breite x Höhe = 25 x 17 x 12 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken des Samens mit Erde wird das Herbizid N-(2-chlorphenyl-sulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff auf die Bodenoberfläche gesprüht. 21 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle:

Tabelle 8

Antidot Verbindung Nr.	Antidot g AS/kg Samen	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	0,5	1,0	63
	0,25	1,0	63
	0,125	1,0	63
7	0,5	0,5	75
	0,25	0,5	75
	0,125	0,5	75
7	0,5	0,25	63
	0,25	0,25	75
	0,125	0,25	63
7	0,5	0,125	63
	0,25	0,125	63
	0,125	0,125	50

Beispiel 20: Saatbeizung Weizen, Herbizid im Voraufverfahren

Weizensamen werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastikbehälter (Länge x Breite x Höhe = 25 x 17 x 12 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken des Samens mit Erde wird das Herbizid N-(2-chlorphenyl-sulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff auf die Bodenoberfläche gesprüht. 21 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle:

Tabelle 9

Antidot Verbindung Nr.	Antidot g AS/kg Samen	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	1	1,5	38
	0,5	1,5	38
	1	1,0	25
	0,5	1,0	25

Beispiel 21: Saatbeizung Gerste, Herbizid im Nachauflaufverfahren

Gerstensamen werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastikbehälter (Länge x Breite x Höhe = 25 x 17 x 12 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken des Samens mit Erde wird das Herbizid N-(2-chlorphenyl-sulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff im Nachauflaufverfahren appliziert. 21 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 10

Antidot Verbindung Nr.	Antidot g AS/kg Samen	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	2	1,5	50
	1	1,5	50
	0,5	1,5	63
7	2	1,0	63
	1	1,0	63
	0,5	1,0	63
7	2	0,5	38
	1	0,5	38
	0,5	0,5	38

Beispiel 22: Saatbeizung Weizen, Herbizid im Nachauflaufverfahren

Weizensamen werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastikbehälter (Länge x Breite x Höhe = 25 x 17 x 12 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken des Samens mit Erde wird das Herbizid N-(2-chlorphenyl-sulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff im Nachauflaufverfahren appliziert. 21 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 11

Antidot Verbindung Nr.	Antidot g AS/kg Samen	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	1	1,0	25
	0,5	1,0	25

Beispiel 23: Tankmischung im Nachauflaufverfahren in Mais

Maissamen der Sorte "LG 5" werden in Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm), die 0,5 l Erde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Bedecken der Samen mit Erde wird die als Antidot zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid N-[2-(2-butenyloxy)-phenyl-sulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff als Tankmischung im Nachauflaufverfahren appliziert. 18 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Ein Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 12

Antidot Verbindung Nr.	Antidot kg AS/ha	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	1,0	1,0	38

Beispiel 24: Saatbeizung Reis, Herbizid im Voraufverfahren

Reissamen werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Behälter (Länge x Breite x Höhe = 47 x 29 x 24 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken des Samens mit Erde wird das Herbizid 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-propinylester in einer verdünnten Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. 20 Tage nach der Aussaat, wenn die Pflanzen das 3-Blattstadium erreicht haben, wird die Bodenoberfläche mit Wasser 4 cm hoch überschichtet. 30 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebniss zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 13

Antidot Verbindung Nr.	Antidot g AS/kg Samen	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	0,6	0,25	50
	0,3	0,25	50
	0,2	0,25	38

Beispiel 25: Saatbeizung Reis, Herbizid im Voraufverfahren

Reissamen der Sorte IR-36 werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastikbehälter (Länge x Breite x Höhe = 47 x 29 x 24 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken des Samens mit Erde wird das Herbizid 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-propinylester auf die Bodenoberfläche versprüht. 18 Tage nach der Aussaat wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 14

Antidot Verbindung Nr.	Antidot g AS/kg Samen	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
7	0,6	0,25	50
	0,3	0,25	50
	0,2	0,25	38

Beispiel 26: Tankmischung im Nachaufverfahren in Weizen

Weizensamen der Sorte "Farnese" werden in Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm), die 0,5 l Erde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Bedecken der Samen mit Erde wird die als Antidot zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-oxazolin-2'-yl-4'-nitrophenyläther als Tankmischung im Nachaufverfahren appliziert. 20 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 15:

Antidot Verbindung Nr.	Antidot kg AS/ha	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
13	0,25	0,25	25
	0,125	0,25	25
13	0,25	0,125	25
	0,125	0,125	25
	0,062	0,125	25

Beispiel 27: Tankmischung im Nachauflaufverfahren in Weizen

Weizensamen der Sorte "Farnese" werden in Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm), die 0,5 l Erde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Bedecken der Samen mit Erde wird die als Antidot zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid 2-[4-(5-Trifluormethylpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-n-butylester als Tankmischung im Nachauflaufverfahren appliziert. 20 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Ein Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 16

Antidot Verbindung Nr.	Antidot kg AS/ha	Herbizid kg AS/ha	Relative Schutz- wirkung in %
13	0,125	0,060	25

Beispiel 28: Saatbeizung Sorghum, Herbizid im Voraufverfahren

Sorghumsamen der Sorte Funk G 623 werden mit der als Antidot zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gegeben und durch Schütteln und Rotation gut durchgemischt. Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm)

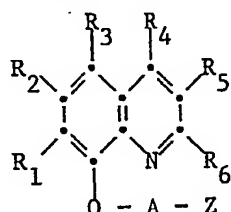
werden mit Erde gefüllt und die gebeizten Samen eingesät. Nach dem Bedecken der Samen mit Erde wird als Herbizid entweder N-(2-chlorphenylsulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (A) oder N-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-N'-4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-harnstoff (B) im Voraufverfahren appliziert. 18 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 17

Herbizid		Antidot		Relative Schutzwirkung in %
Verbindung	kg AS/ha	Verbindung Nr.	g AS/kg Samen	
A	0,062	7	2	12,5
			1	25
			0,5	25
A	0,031	7	2	25
			1	38
			0,5	50
A	0,015	7	2	50
			1	63
			0,5	63
B	0,062	7	2	38
			1	38
			0,5	25
B	0,031	7	2	50
			1	38
			0,5	25
B	0,015	7	2	50
			1	50
			0,5	50

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanzen, Teile dieser Pflanzen oder für den Anbau der Kulturpflanzen bestimmte Böden mit einer Verbindung der Formel I



(I),

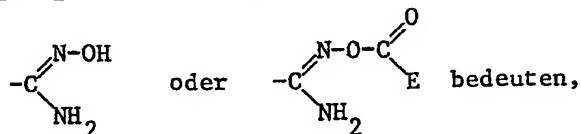
worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyano, R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl, A eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, oder einem Mittel, welches eine dieser Verbindungen enthält, behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, in welcher R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyan,

R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl,

A eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und

Z Cyan oder eine der Gruppen



wobei

E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin

R_7 C_1 - C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl,

welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1-C_3 -Alkyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1-C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist,

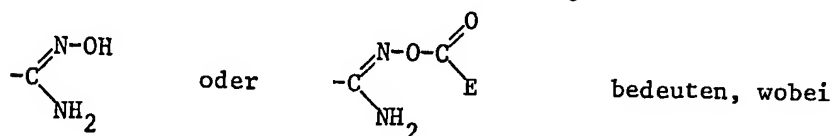
R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1-C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2-C_4 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch

Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substituiert ist,

R_{11} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder C_1-C_3 -Alkoxy oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, oder ein Mittel, welches eine dieser Verbindungen enthält, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, in welcher

R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod oder Nitro, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1-C_3 -Alkyl oder Nitro, R_4 Wasserstoff, Brom oder Methyl, R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z Cyan,



E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin R_7 C_1-C_7 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkyl, welches durch 1 bis 3 Chlor- oder Bromatome substituiert ist, C_1-C_4 -Alkoxymethyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Nitro und Methyl substituiert ist,

Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Chlor oder Nitro monosubstituiert ist, einen unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom mono- oder disubstituierten Thiophen-, Furan-, Tetrahydrofuran- oder Pyrimidinring,

R_8 C_1-C_4 -Alkyl, durch Chlor oder Brom monosubstituiertes Aethyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Propinyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist,

R_9 C_1-C_7 -Alkyl,

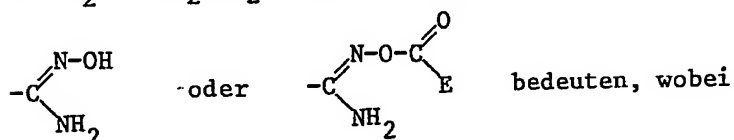
R_{10} C_1-C_4 -Alkyl, Chloräthyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methoxy und Trifluormethyl substituiert ist, und

R_{11} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy oder

R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morpholinring bedeuten, oder ein Mittel, welches eine dieser Verbindungen enthält, verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, in welcher

R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff, Chlor oder Nitro, R_4 und R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z Cyan,



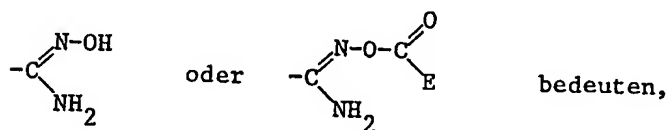
E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin

R_7 Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert. Butyl, Isobutyl, Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlor-n-propyl, 1,2-Dichloräthyl, Methoxymethyl, n-Propoxymethyl, sek. Butoxymethyl, Cyclopropyl, Vinyl, 1-Propenyl, Isopropenyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, Benzyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, 5-Brom-2-furyl, 2-Tetrahydrofuryl oder 2,4-Dichlorpyrimidin-5-yl,

R_8 Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Bromäthyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl,

- R_9 Aethyl, Isopropyl oder n-Pentyl,
 R_{10} Methyl, Aethyl, Isopropyl, n-Butyl, Phenyl, 3-Trifluormethylphenyl,
 4-Chlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, und
 R_{11} Wasserstoff oder Methoxy bedeuten, oder ein Mittel, welches eine
 dieser Verbindungen enthält, verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine
 Verbindung der Formel I, in welcher R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder
 Jod, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff oder Chlor, R_4 und R_5 Wasserstoff,
 R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-CH_2-$ und Z Cyan,



wobei E für $-R_7$, $-OR_8$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin
 R_7 Chlormethyl, R_8 Methyl, R_{10} Isopropyl und R_{11} Wasserstoff bedeuten,
 oder ein Mittel, welches eine dieser Verbindungen enthält, verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
 5-Chlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin oder ein Mittel, welches diese Ver-
 bindung enthält, verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
 5-Chlor-7-jod-8-(cyanomethoxy)-chinolin oder ein Mittel, welches diese
 Verbindung enthält, verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
 O-(Methoxycarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim oder ein Mittel,
 welches diese Verbindung enthält, verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen
 schädigende Wirkungen von Pflanzenschutzmitteln.

10. Verfahren nach Anspruch 9 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden.

11. Verfahren nach Anspruch 10 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von substituierten Pyridyloxyphenoxypropionsäureestern.

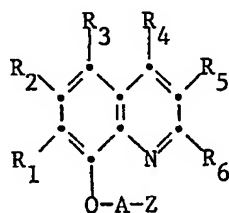
12. Verfahren nach Anspruch 11 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-propinylester.

13. Verfahren nach Anspruch 10 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Phenylharnstoffen.

14. Verfahren nach Anspruch 10 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Sulfonylharnstoffen.

15. Verfahren nach Anspruch 1 zum Schützen von Reis, Mais, Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr und Soja.

16. Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I

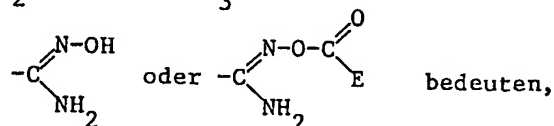


(I),

worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Nitro oder Cyano, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₃-Alkyl, A eine der Gruppen -CH₂-, -CH₂-CH₂- oder -CH(CH₃)- und Z Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, enthält.

17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I, in welcher R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyan, R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl,

A eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z Cyan oder eine der Gruppen



wobei

E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin

R_7 C_1 - C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist,

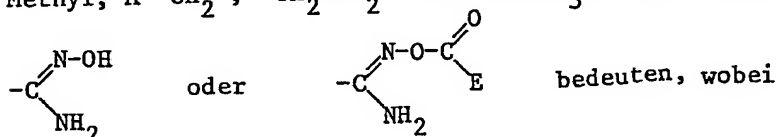
R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substituiert ist,

R_{11} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy oder

R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, enthält.

18. Mittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindungen der Formel I, in welcher

R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod oder Nitro, R_2 Wasserstoff,
 R_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1-C_3 -Alkyl oder Nitro,
 R_4 Wasserstoff, Brom oder Methyl, R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z Cyan,



E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin

R_7 C_1-C_7 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkyl, welches durch 1 bis 3 Chlor- oder Bromatome substituiert ist, C_1-C_4 -Alkoxyethyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Nitro und Methyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Chlor oder Nitro monosubstituiert ist, einen unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom mono- oder disubstituierten Thiophen-, Furan-, Tetrahydrofuran- oder Pyrimidinring,

R_8 C_1-C_4 -Alkyl, durch Chlor oder Brom monosubstituiertes Äthyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Propinyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder Nitro monosubstituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist,

R_9 C_1-C_7 -Alkyl,

R_{10} C_1-C_4 -Alkyl, Chloräthyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methoxy und Trifluormethyl substituiert ist, und

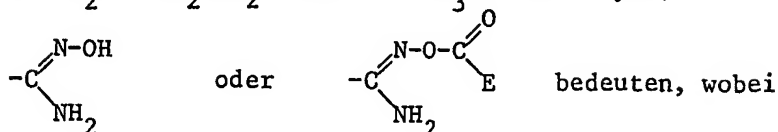
R_{11} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy

oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morphinring bedeuten, enthält.

19. Mittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I, in welcher

R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff, Chlor oder Nitro, R_4 und R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl,

A $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z Cyan,



E für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$, $-\text{SR}_9$ oder $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, worin

R_7 Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert. Butyl, Isobutyl, Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlor-n-propyl, 1,2-Dichlor-äthyl, Methoxymethyl, n-Propoxymethyl, sek.-Butoxymethyl, Cyclopropyl, Vinyl, 1-Propenyl, Isopropenyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, Benzyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, 5-Brom-2-furyl, 2-Tetrahydrofuryl oder 2,4-Dichlorpyrimidin-5-yl,

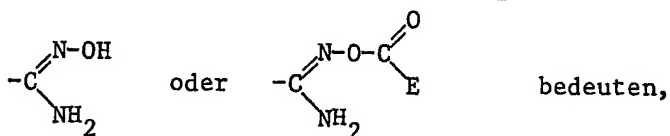
R_8 Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Bromäthyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl,

R_9 Aethyl, Isopropyl oder n-Pentyl,

R_{10} Methyl, Aethyl, Isopropyl, n-Butyl, Phenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, und

R_{11} Wasserstoff oder Methoxy bedeuten, enthält.

20. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I, in welcher R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff oder Chlor, R_4 und R_5 Wasserstoff, R_6 Wasserstoff oder Methyl, A $-\text{CH}_2-$ und Z Cyan,



wobei

E für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$ oder $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, worin R_7 Chlormethyl, R_8 Methyl, R_{10} Isopropyl und R_{11} Wasserstoff bedeuten, enthält.

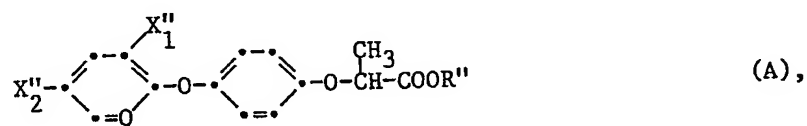
21. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es 5-Chlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin enthält.

22. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es 5-Chlor-7-jod-8-(cyanomethoxy)-chinolin enthält.

23. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es 0-(Methoxycarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim enthält.

24. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I und ein Herbizid enthält.

25. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizid eine Verbindung der Formel (A)



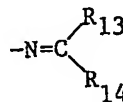
worin

X''_1 Wasserstoff oder Halogen,

X''_2 Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl,

Q das Fragment =N- oder =CH-,

R'' C_1 - C_4 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkynyl oder



R_{13} C_1 - C_4 -Alkyl, R_{14} C_1 - C_4 -Alkyl oder R_{13} und R_{14} gemeinsam C_4 - C_5 -Alkylen bedeuten, enthält.

26. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizid einen substituierten Pyridyloxyphenoxypropionsäureester enthält.

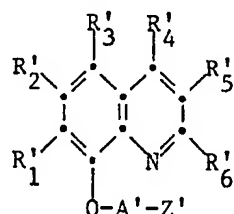
27. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizid 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-propinylester enthält.

28. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizid einen Phenylharnstoff enthält.

29. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizid einen Sulfonylharnstoff enthält.

30. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I 5-Chlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin und als Herbizid 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-2-propinylester enthält.

31. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel Ia



(Ia)

worin R'_1 , R'_2 und R'_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,

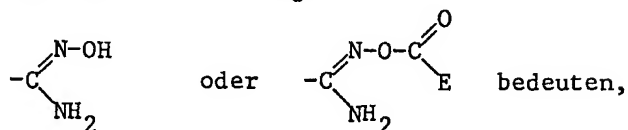
C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyano,

R'_4 , R'_5 und R'_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder

C_1 - C_3 -Alkyl,

A' eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und

Z' Cyan oder eine der Gruppen



wobei

E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin

R_7 C_1 - C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder

C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl,

welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl

substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen,

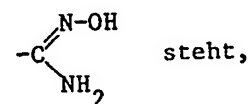
Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen

heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe

N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist,

R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1-C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2-C_4 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substituiert ist,

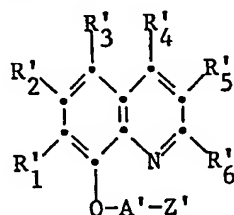
R_{11} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder C_1-C_3 -Alkoxy oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder die Gruppe



wenn gleichzeitig R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff,

R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ bedeuten, enthält.

32. Verbindungen der Formel Ia



(Ia)

worin R'_1 , R'_2 und R'_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,

C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyan,

R'_4 , R'_5 und R'_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder

C_1-C_3 -Alkyl,

A' eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und

Z' Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann,

bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metall-

komplexe, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht,

wenn gleichzeitig R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff

oder Chlor und A' $-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ bedeuten.

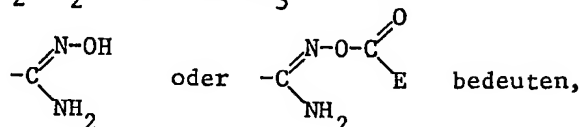
33. Verbindungen nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass

R'_1 , R'_2 und R'_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyano,

R'_4 , R'_5 und R'_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl,

A' eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und

Z' Cyan oder ein der Gruppen



wobei

E für $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin

R_7 C_1 - C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist,

R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substituiert ist,

R_{11} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy oder

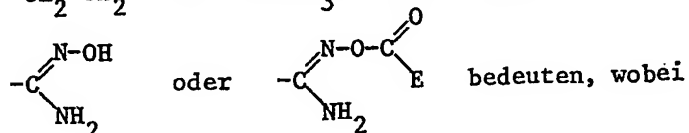
R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres

Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten,

unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, mit

der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ bedeuten.

34. Verbindungen nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass R'_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod oder Nitro, R'_2 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1-C_3 -Alkyl oder Nitro, R'_4 Wasserstoff, Brom oder Methyl, R'_5 Wasserstoff, R'_6 Wasserstoff oder Methyl, A' $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z' Cyan,



E für R_7 , $-OR_8$, $-SR_9$ oder $-NR_{10}R_{11}$ steht, worin R_7 C_1-C_7 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkyl, welches durch 1 bis 3 Chlor- oder Bromatome substituiert ist, C_1-C_4 -Alkoxyethyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Nitro und Methyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Chlor oder Nitro monosubstituiert ist, einen unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom mono- oder disubstituierten Thiophen-, Furan-, Tetrahydrofuran- oder Pyrimidinring,

R_8 C_1-C_4 -Alkyl, durch Chlor oder Brom monosubstituiertes Aethyl, C_2-C_3 -Alkenyl, Propinyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Nitro monosubstituiert ist,

R_9 C_1-C_7 -Alkyl,

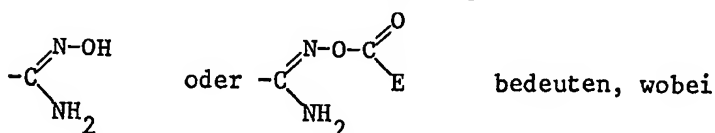
R_{10} C_1-C_4 -Alkyl, Chloräthyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methoxy und Trifluormethyl substituiert ist, und

R_{11} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy

oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morpholinring bedeuten, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ bedeuten.

35. Verbindungen nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass

R'_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R'_2 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff, Chlor oder Nitro, R'_4 und R'_5 Wasserstoff, R'_6 Wasserstoff oder Methyl, A' $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z' Cyan,



E für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$, $-\text{SR}_9$ oder $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, worin

R_7 Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert. Butyl, Isobutyl, Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlor-n-propyl, 1,2-Dichlor-äthyl, Methoxymethyl, n-Propoxymethyl, sek.-Butoxymethyl, Cyclopropyl, Vinyl, 1-Propenyl, Isopropenyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, Benzyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, 5-Brom-2-furyl, 2-Tetrahydrofuryl oder 2,4-Dichlorpyrimidin-5-yl,

R_8 Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Bromäthyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl,

R_9 Aethyl, Isopropyl oder n-Pentyl,

R_{10} Methyl, Aethyl, Isopropyl, n-Butyl, Phenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, und

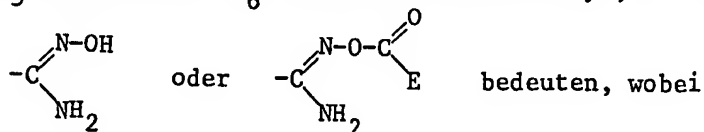
R_{11} Wasserstoff oder Methoxy bedeuten,

mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn

R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5 und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ bedeuten.

36. Verbindungen nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass R'_1

Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, R'_2 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor, R'_4 und R'_5 Wasserstoff, R'_6 Wasserstoff oder Methyl, A' $-\text{CH}_2-$ und Z' Cyan,



E für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$ oder $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, worin R_7 Chlormethyl, R_8 Methyl, R_{10} Isopropyl und R_{11} Wasserstoff bedeuten, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig R'_1 , R'_2 , R'_4 , R'_5

und R'_6 Wasserstoff, R'_3 Wasserstoff oder Chlor und A' $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ bedeuten.

37. 2-Methyl-8-(cyanomethoxy)-chinolin.
38. 2-(2-Methyl-8-chinolinox)-acetamidoxim.
39. O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim.
40. O-(Chlormethylcarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim.
41. 2-(5-Chlor-7-brom-8-chinolinox)-acetamidoxim.
42. 5-Chlor-7-brom-8-(cyanomethoxy)-chinolin.
43. O-(Methoxycarbonyl)-2-(8-chinolinox)-acetamidoxim.
44. 2-(5-Chlor-7-jod-8-chinolinox)-acetamidoxim.
45. O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-brom-8-chinolinox)-acetamidoxim.
46. 2-(2-Methyl-5,7-dichlor-8-chinolinox)-acetamidoxim.
47. 5,7-Dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin.
48. O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(5-chlor-7-jod-8-chinolinox)-acetamidoxim.
49. 2-Methyl-5,7-Dichlor-8-(cyanomethoxy)-chinolin.
50. O-(Isopropylaminocarbonyl)-2-(2-methyl-5,7-dichlor-8-chinolinox)-acetamidoxim.
51. 5-Chlor-7-jod-8-(cyanomethoxy)-chinolin.

52. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia



worin R_1' , R_2' und R_3' unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyan, R_4' , R_5' und R_6' unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl, A' eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und Z' Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, mit der Massgabe, dass Z' nicht für Cyan oder Amidoxim steht, wenn gleichzeitig R_1' , R_2' , R_4' , R_5' und R_6' Wasserstoff, R_3' Wasserstoff oder Chlor und A' $-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, in denen R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' und R_6' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben, A' für die Gruppe $-CH_2-CH_2-$ und Z' für Cyan steht, eine Verbindung der Formel II

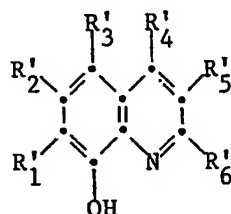


worin R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' und R_6' die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt, oder

b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, in denen R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 und R'_6 die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben, A' für eine der Gruppen $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und Z' für Cyan steht, eine Verbindung der Formel II



(II),

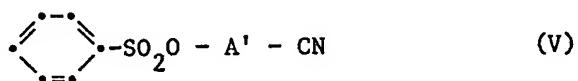
worin R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 und R'_6 die für Formel II angegebenen Bedeutungen haben, mit

i) einer Verbindung der Formel IV



worin Hal für ein Halogenatom steht und A' die vorstehend angegebene Bedeutung hat, umgesetzt, oder

ii) einer Verbindung der Formel V



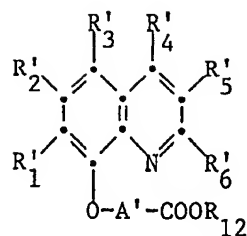
(V)

worin A' die vorstehend angegebene Bedeutung hat, umgesetzt, oder

iii) einer Verbindung der Formel VI

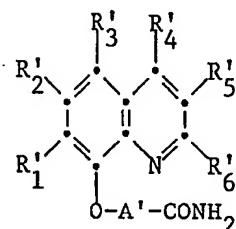


worin Hal für ein Halogenatom und R_{12} für eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen und A' die vorstehend angegebene Bedeutung hat, umgesetzt und die erhaltenen Ester der Formel VII



(VII)

worin R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , A' und R_{12} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, mit Ammoniak in die entsprechenden Amide der Formel VIII



(VIII)

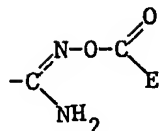
worin R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' und A' die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, überführt und anschliessend dehydratisiert, und/oder

c) zur Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel Ia, in denen R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, steht, eine Verbindung der Formel Ia, in welcher R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Cyan steht, mit Hydroxylamin oder einem Säuresalz des Hydroxylamins umgesetzt, und/oder

d) zur Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel Ia, in denen R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für acyliertes Amidoxim steht, eine Verbindung der Formel Ia, in welcher R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Amidoxim steht, acyliert.

53. Verfahren nach Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel Ia, in denen R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen

haben und Z' für acyliertes Amidoxim der Formel

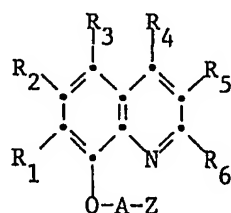


steht, wobei E $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$, $-\text{SR}_9$ oder $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ ist, worin R_7 C_1 - C_7 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiert ist, oder einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, welcher ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält und unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, Phenyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiert ist, oder Benzyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder Nitro substituiert ist, R_{11} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclus, welcher noch ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, bedeuten, eine Verbindung der Formel Ia, in welcher R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 und A' die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben und Z' für Amidoxim steht, mit einer Verbindung der Formel IX



worin X für ein Halogenatom und Y für $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$, $-\text{SR}_9$ oder $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht, wobei R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, oder X und Y gemeinsam für die Iminogruppe $=\text{N}-\text{R}_{10}$ stehen, umgesetzt.

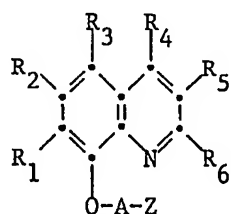
54. Verfahren zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanzenbestände, Teile der Kulturpflanzen oder Anbauflächen der Kulturpflanzen mit einem Herbizid und einer Verbindung der Formel I



(I)

worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Nitro oder Cyan, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₃-Alkyl, A eine der Gruppen -CH₂-, -CH₂-CH₂- oder -CH(CH₃)- und Z Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, oder einem Mittel, welches eine dieser Verbindungen enthält, behandelt.

55. Mittel zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I



(I)

worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Nitro oder Cyan, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₃-Alkyl, A eine der Gruppen -CH₂-, -CH₂-CH₂- oder -CH(CH₃)- und Z Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallkomplexe, und ein Herbizid enthält.

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **83810059.2**

22 Anmeldetag: **11.02.83**

51 Int. Cl.³: **A 01 N 43/42**

A 01 N 43/54, C 07 D 215/26
C 07 D 215/28, C 07 D 215/48
C 07 D 407/12, C 07 D 409/12
C 07 D 301/12

30 Priorität: **17.02.82 CH 980/82**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.83 Patentblatt 83/34

68 Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: **28.03.84**

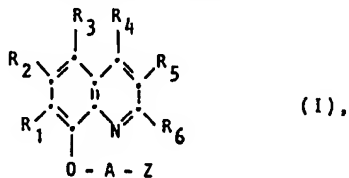
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR IT LI NL SE

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Postfach
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: **Hubele, Adolf, Dr.**
Obere Egg 9
CH-4312 Magden(CH)

54 Verwendung von Chinolinderivaten zum Schützen von Kulturpflanzen.

57 Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen gegen
schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien
unter Verwendung von Verbindungen der Formel I



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff,
 Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Nitro oder Cyan, R_4 , R_5
 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder
 C_1 - C_3 -Alkyl,
 A eine der Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$
 und
 Z Cyan oder Amidoxim, welches am Sauerstoffatom acyliert
 sein kann, bedeuten, unter Einschluss ihrer Säureadditions-
 salze und Metallkomplexe.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0086750

Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0059

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	EP-A-0 031 938 (HOECHST) * Anspruch 1 *	1	A 01 N 43/42 A 01 N 43/54 C 07 D 215/26 C 07 D 215/28 C 07 D 215/48 C 07 D 407/12 C 07 D 409/12 C 07 D 401/12
A	--- EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY - CHIMICA THERAPEUTICA, Nr. 5, September-Oktober 1975, Seiten 463-469 A. ARESCHKA u.a.: "Aryloxyalkylamidoximes à potentialités antiaggressives" * Seite 464, Verbindungen 13-17 * -----	32	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 07 D 215/00 C 07 D 401/00 C 07 D 407/00 C 07 D 409/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-12-1983	Prüfer ALFARO I.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.